

**PRODUCTION OF OLEFIN POLYMER OR COPOLYMER BY USE OF TUBULAR REACTOR**

Patent Number: JP56093701  
Publication date: 1981-07-29  
Inventor(s): SUZUKI SEIJI  
Applicant(s): SUMITOMO CHEM CO  
Requested Patent: ☐ JP56093701  
Application: JP19790171103 19791227  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08F2/00; C08F10/00  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PURPOSE:** To obtain an olefin (co)polymer having excellent processability etc. in high yields, by continuously polymerizing an olefin monomer (s) in slurry in the presence of a highly active Ziegler catalyst by use of a tubular reactor.

**CONSTITUTION:** Into a tubular reactor is fed continuously a mixture prepared by diluting, with a solvent such as a C4-C7 paraffin compound, an olefin such as ethylene, propylene or butene-1, in which has been dispersed a supported Ziegler catalyst having such a high activity as to provide an olefin (co)polymer yield per hour of 5,000-1,000,000g. And the olefin (co)polymer produced by maintaining the temperature within the reactor at 30-120 deg.C is separated continuously from the reaction solution. Moreover, the olefin (co)polymer is produced efficiently and continuously by preventing the polymer from depositing on the reactor wall by maintaining the flow rate of the reaction solution within the reactor at 2-20m/sec.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-93701

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 2/00  
10/00

識別記号

庁内整理番号  
6505-4 J  
7446-4 J

⑬ 公開 昭和56年(1981)7月29日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 管型反応器によるオレフィン重合体または共重合体の製造法

千葉県印旛郡四街道町栗山155-28

⑮ 特 願 昭54-171103

⑯ 出 願 昭54(1979)12月27日

⑰ 発 明 者 鈴木誠二

⑱ 出 願 人 住友化学工業株式会社

大阪市東区北浜5丁目15番地

⑲ 代 理 人 弁理士 木村勝哉 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

管型反応器によるオレフィン重合体または共重合体の製造法

2. 特許請求の範囲

単位時間あたりのオレフィン重合体または共重合体の収量が5000~1000,000gとなるチーグラー型触媒を用い、反応器内の温度を80~120℃に保つことにより生成するオレフィン(共)重合体を常時反応液より析出させ、かつスラリーの管内流速を2~20m/秒に保つことを特徴とする管型反応器によるオレフィン重合体または共重合体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、オレフィン重合体または共重合体の製造法に関するものである。更に詳しくは、単位時間あたりのオレフィン重合体または共重合体の収量が5,000~1,000,000gであるような、高活性のチーグラー型触媒を用いて、管型反応器によりオレフィン重合体または共重合

体を連続的に製造する方法に関するものである。

チタン化合物などの遷移金属化合物触媒を用いてオレフィン重合体を製造することは、例えば、USP第8257882号に記載のように昔から知られている。しかるに、近年BP第1,218,716号、同第1,219,709号、同第1,241,184号、同第1,284,121号、同第1,801,408号及び、USP第8642704号に示されているように、チタン化合物などの遷移金属化合物をある種の担体に担持させた固体を触媒として用いると、触媒あたりのオレフィン重合体の収量が、飛躍的に増大することが発見された。

この新しい触媒群は、オレフィン重合体中に、触媒残渣として、残る金属化合物成分が、極めて少いために生成されたオレフィン重合体の品質安定性や、色相を損うことなく、触媒の除去工程を省略しうるといって極めて重大な工業的利点を有している。

この高活性の触媒を用いたオレフィンの重合の実施は、通常、溶液重合法と呼ばれる高温・

( 1 )

( 2 )

高圧下で、オレフィン重合体が、溶融した状態であるような重合条件下で実施されるか、もしくは、重合温度を100℃以下の低温に保ち、生成するポリマーを溶媒中に析出させる状態で重合を実施するスラリー重合法、更には、オレフィンガスを気相の状態で重合させる気相重合法が知られている。

こうしたオレフィン重合体の製造法は、すでに工業的に実施されている。しかしながら、溶液重合法による方法では、装置壁内に付着するポリマーの問題、重合溶液の粘度の上昇や、そのために必然的に発生するポリマーの濃度制限、ポリマー分子量の制限があり著しく不利である。又、一般にスラリー重合法では、重合温度を100℃以下に維持しなければならないという重合条件での制約があり、このことはとりも直さず、得られるオレフィン重合体の物性の面で限界が生ずることに繋がっている。

すなわち、従来のスラリー重合法によって生成したポリマーは、加工性の目安となる融解指数

( 8 )

本発明の方法によれば、従来法のチーグラ型触媒によるオレフィン重合体もしくは共重合体の物性面での長所を損うことなく、1) 融解指数が低すぎ加工性に乏しいこと、2) 分子量分布が狭いこと、および3) オレフィン転化率が低いこと等の従来法の欠点を一挙に克服することができるのである。

以下、本発明の内容について、更に詳しく説明する。

本発明者らは、近年発明されたチタン化合物をある種の担体に担持し、有機金属化合物で活性化した触媒（以後、担持型チーグラ触媒と称する。）が、オレフィンの重合触媒として、極めて活性が高く、触媒あたりのオレフィン重合体の収量が極めて多く、従って、重合時間が短時間であっても触媒の除去工程を省略しうる程のオレフィン重合体を充分に得ることができるとに着目し、ここに管型反応器を用いた、新しいオレフィンの重合法を発明するに至った。

従来より、管型反応器を用いたオレフィンの

( 5 )

が低く、加工性に乏しいこと、あるいはオレフィン重合体が環境ストレスひび割れに対して良好な抵抗性を有するのに適当な巾の広さが必要とされる分子量分布が狭いという重大な欠点を有している。又、気相法によるオレフィンの重合では、ワンパスの転化率が低く、大量の未反応オレフィンガスを循環せねばならず、エネルギー消費のうえに不利である。

かかる従来からのオレフィン重合体の製造を実施するうえでの決定的な欠点を改良すべく本発明者らは、鋭意研究・検討を実施した結果ここに未だ例を見ない、管型反応器を用いたスラリー重合法を完成するに至った。

即ち本発明は特定のチーグラ型触媒を用いた反応器内の温度を80～120℃に保つことにより生成するオレフィン重合体または共重合体を常時反応液より析出させ、かつ、スラリーの管内流速を2～2.0 m/秒に保つことにより、管型反応器によりオレフィン重合体または共重合体を製造するものである。

( 4 )

重合法については、USP第2,891,986号、及びUSP第2,921,059号などに記載の如く、1200気圧以上の超高圧下において、有機過酸化物もしくはアゾ化合物を重合開始剤として用いた実施例がある。しかしながら、本発明の如く、チーグラ型の触媒を用いて反応器内の温度を80～120℃に保つことにより生成するオレフィン重合体または共重合体を常時反応液より析出させ、かつ、スラリーの管内流速を2～2.0 m/秒に保つことにより管型反応器によりオレフィン重合体または共重合体を製造する方法は未だその例を見ない。

本発明の実施に際しては、管型反応器の形、大きさにとくに制約はないが、オレフィンの重合の際に発生する重合熱を効率良く除去できることが、管型反応器のもつ工業的な利点の一つであることは言うまでもないことである。従って、ある反応条件のもとで除熱を効率よくするためには、できるだけ伝熱面積を広くすることが望ましい。そのような管型反応器は管径がで

( 6 )

きるだけ小さくかつ、管長が長いものである。しかしながら管径が小さくなり又、管長が長すぎると反応器内の圧力損失が大きくなり、又、生成するオレフィン重合体の詰まりの問題が発生する。このような理由により管型反応器は、内径が0.004~0.5 m、管長が50~2000 mの範囲にあることが好ましい。

本発明には、チタン、バナジウム、ジルコニウム、およびクロムから選ばれる遷移金属の少くとも一つの化合物と、周期律表のI~III族の金属の有機金属化合物との組み合わせによって生成するチーグラ-型触媒が用いられる。とりわけ、本発明の実施に際して有用な触媒は近年発明されたチタンに代表される遷移金属化合物のある種の担体に担持させることによって、触媒あたりのオレフィン重合体の収量が従来のチーグラ-触媒と較べて、飛躍的に増大するような、担持型チーグラ-触媒であり、これらの触媒の触媒1gあたり、オレフィン重合体の収量は、5,000~1000,000 g/時間に達するもの

( 7 )

の析出したスラリー状態で直接反応器内に供給しても反応器内の半径方向に対して充分均一な投入量分布を与えるが、投入量が少いために、反応器の長さ方向に対しては不均一となり易い。このような問題は、本発明を実施する際に、本質的な問題とはなり得ぬが、より好ましくは、担持された固体触媒成分については、あらかじめ反応液に分散された状態で反応器に供給される。

又、チタン化合物が重合触媒として働くために必要な活性化剤である第I~III族の金属の有機金属化合物は、あらかじめ反応液に分散させて供給してもよいし、又、これとは別に反応器に供給することも可能である。

オレフィンの重合の実施に際しては、オレフィンは反応液の粘度を低下させるために、溶媒に希釈されて、反応器に供給される。

かゝる溶媒として、たとえば、 $\alpha$ -1,4-パラフィン化合物が用いられるが、これ以外の炭化水素化合物を溶媒として用いることに何の制限もな

( 9 )

である。

かゝる担持型チーグラ-触媒の調整は、例えば、特公昭48-18050号、同46-84092号、同46-84098号、同47-46269号などに示された方法、更には、特明昭52-74684号、同53-44887号、同54-71188、同54-71184号に記載された方法によって調整しうる。例えばエーテル化合物の存在下グリニャ-試薬とハロゲン化アルミニウム化合物および/またはハロゲン化ケイ素化合物との反応によって得られた固体成分と、ハロゲン化チタンやチタンアルコールなどのチタン化合物とを反応させることによって、本発明の方法を実施する際に、本発明の工業的な利点を最大限に発揮できるような、触媒あたりのオレフィン重合体の収量が5,000~1000,000 g/時間となる高活性触媒を得ることができる。

かゝる担持型チーグラ-触媒は活性が高いために所定の量のオレフィン重合体を得るのに必要とする投入量は極めて少く、従って固体成分

( 8 )

い。例えば、オレフィンであるエチレン、プロピレン、ブテンなどを溶媒とすることもできる。

本発明において使用されるオレフィンはチーグラ-型触媒によって重合できるものなら何でもよい。具体的にはエチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、4-メチルペンテン-1などの $\alpha$ -オレフィン類、ブタジエン、イソブレンなどのジエン類などが挙げられる。

これらのオレフィンは必要とされる(共)重合体の加工物性を満たすために必要に応じて2以上組みあわせて共重合され得る。しかしながら本発明の方法は就中エチレン単独重合体、エチレンを主とした共重合体の製造に特に有利に適用され得る。

反応液は、重合の進行に従って、スラリー濃度が上昇し、粘度が増加する。この状態はやがてはオレフィン重合体の反応管壁への付着を起し、反応管の冷却不良ひいては反応管の閉塞の原因となる。こうした管型反応器の非定常状

( 10 )

膜の誘起を防ぐには、管内における反応液の平均速度を2~20 m/秒のオーダー、好ましくは8~7 m/秒オーダーに維持することが必須条件である。

重合温度は、生成するオレフィン重合体を常時反応液より析出させておくために80~120℃に保たれる。重合温度が低ければ重合反応速度が遅くなり、生産性の低下をもたらす。又高温になると生成したオレフィン重合体が溶媒に溶けるために、反応液の粘度があがり、オレフィン重合体の管壁付着を起すので不利である。従ってより好ましくは50~90℃の重合温度が望まれる。

本発明を実施するに際しては、反応液は0~90℃で管型反応器に供給されるが、オレフィンの重合熱は、反応温度と反応液の供給温度との差によって規定される反応液の顕熱差と反応管の管壁を通して実施される伝熱とによって除去される。その結果、必然的に反応器に沿って反応器内に温度分布が得られる、かかる温度分

( 1 1 )

以下、実施例によって、本発明を更に詳しく説明するが、本発明の技術的内容がこれによって限定されるものではない。

#### 実施例 i

触媒の調合。Belg. 8744856号に記載の方法に準じて、担持型のチーグラ-触媒を調合した。すなわち、ジエチルエーテル中マグネシウム金属とローブチルクロリドとの反応によって生成するグリニャー化合物を四塩化ゲイ素と反応させ固体状の生成物を得た。この固体成分を分別、洗浄後、四塩化チタンと接触させ、微黄色の粉状触媒を得た。

重合。1.5 mlの攪拌機つき原料タンクにイソブタン150 kgならびに上記の如く調整した固体触媒5.4 gを仕込みこれに80℃にて水素を分圧が6気圧になるまで、次いでエチレンを分圧が80気圧になるまで加えた。この状態での原料タンクの圧力は、4.6気圧であった。この原料タンクより内径6 mm、管長85 mの管型反応器に対して反応液を毎分

( 1 8 )

布は反応液の供給温度と管壁を通して実施される伝熱の状態、すなわち冷媒の温度とによって調整することができる。

分子量を調整するために、反応器に供給する反応液は目的とするオレフィン重合体の分子量に応じて、0~20 wt%の分子量調整剤を含むことができる。かかる分子量調整剤としては、エタン、プロパンなどの炭化水素化合物、水素、ジエチルジルコニウムなどが用いることができるが、より好ましく水素が用いられる。

反応圧力は、管型反応器全体にわたって、反応温度のもとで少なくともオレフィンが気化しない程度の圧力を要するが、実際には反応管においては、反応液が平均速度を2~10 m/秒に維持することが必要であるために、反応器内での摩擦抵抗により、20~200気圧の圧力損失が生ずる。従って反応器入口における重合圧力はオレフィン重合体の種類に応じて、80~500気圧となるが好ましくは50~800気圧で実施される。

( 1 2 )

4.24 Lの割合で供給した。この反応液中のエチレン濃度を分析したところ、9.57 mol/Lであった。又、これとは別にトリエチルアルミニウムのヘプタン溶液を毎分100 mlの割合で供給した。この溶液中のトリエチルアルミニウムの濃度は0.72 mol/Lであった。反応管を温度80℃の冷却水で冷やし、重合を50分間実施した。オレフィン重合体は反応器の出口に連結された50 Lの攪拌機つき停止槽にスラリー状態で連続的に抜き出された。この停止槽には管型反応器の出口においても、尚活性を維持している触媒を失活させるためにローブタノールを毎分10 mlの割合で加えた。又、この停止槽は、25気圧に保圧された。反応によって生成されたオレフィンの重合体は、更にこの停止槽より連続的に抜き出し、未反応のエチレンならびに溶媒を分離した。このようにして1時間の連続運転中に得られたポリマーは、87.8 kgであった。これは、供給したエチレンに対して、

( 1 4 )

55.4%の転化率であった。又、触媒あたり  
のポリマーの生成量は、8.750g/gであった。  
このポリマーのメルトインデックス<sup>\*1</sup>は、  
1.1であり、流れ性比<sup>\*2</sup>は52であった。又、  
フィルム加工時に発生するフィッシュアイの  
フィルム単位面積あたりの個数は26ヶ/  
1000cm<sup>2</sup>であった。

## 比較例 1

5 Lの攪拌器つきオートクレープを用い、  
エチレンを連続的に供給しながら実施例1で  
用いた担持型チーグラ-触媒を使用して、エ  
チレンの重合を行った。得られたポリマーの  
メルトインデックスは1.2、流れ性比は88で  
あった。

## 実施例 2 ~ 7

実施例1で使用した管型反応器を用い、エ  
チレンとブテン-1との共重合を実施した。  
結果は表-1に示したとおりであった。

## 実施例 8 ~ 11

実施例1~7で用いた管型反応器の代わり

に内径8mm、長さ120mの管型反応器を用  
いて、エチレンとブテン-1との共重合を実  
施した。結果は表-2に示したとおりであっ  
た。

## 比較例 2 ~ 8

比較例1と同様の方法でエチレンとブテン  
-1との共重合を実施した。結果は表-8に  
示したとおりであった。

## 4. 図の簡単な説明

原料タンクから供給される担持型チーグラ-  
触媒を所定の量だけ含んだ原料液は、途中有機  
金属化合物と混合され、プレミキシングゾー  
ンを通じたのち反応管に導かれる。図は、反応  
管の長さ方向を横軸にとり、反応管の幾つかの  
点において観察された反応器内の温度を縦軸に  
プロットしたもので、ここでは本発明を実施し  
たときに観察された典型的な例として、実施例  
1の結果を図示した。

( 1 5 )

( 1 6 )

表 - 1

	エチレン 分 圧	水素分圧	ブテン-1 仕込み量	インブタン 仕込み量	原 料 供給量	反応管内 最高温度	ポリマー 収 量	触媒1gあたり のポリマー収量	エチレン 転化率	M.I. <sup>*1</sup>	流れ性比 <sup>*2</sup>	密度	ブテン-1 含有量
	Kg/cm <sup>2</sup>	Kg/cm <sup>2</sup>	Kg	Kg	g/分	(℃)	Kg/時間	g/g	%	g/10分			wt%
実施例 1	80.0	6.0	-	150	8150	66	87.8	8.750	55.4	1.1	52	0.959	0
2	80.0	5.2	25	125	8150	62	84.4	7.960	54.0	0.55	65	0.942	2.5
8	81.4	8.0	25	125	8780	61	82.8	7.590	48.2	4.1	88	0.951	1.2
4	29.4	8.0	65	85	8780	57	80.8	7.180	46.6	10.6	85	0.921	6.6
5	88.7	9.0	67	88	5040	58	80.6	7.080	40.8	4.4	40	0.980	8.1
6	81.4	2.0	150	-	5040	54	28.7	6.640	89.0	0.20	85	0.928	5.5
7	88.7	7.6	42	108	8780	66	88.5	8.912	51.4	5.7	85	0.940	1.7

\*1 ASTM D-1288により測定

\*2 ASTM D-1288に基づく、メルトインデックス測定装置において、剪断応力値が $10^6$  dyne/cm<sup>2</sup>及び $10^5$  dyne/cm<sup>2</sup>における流出量の比

$$\left( \frac{MF10^6 \text{ dyne/cm}^2}{MF10^5 \text{ dyne/cm}^2} \right)$$

( 1 7 )

表 - 2

	エチレン 分圧	水分分圧	ブテン-1 仕込み量	イソブタン 仕込み量	原料 供給量	反応管内 最高温度	ポリマー 収量	触媒1gあたり のポリマー収量	エチレン 収化率	M.I.	流れ性比	密度	ブテン-1 含有量
	Kg/cm <sup>2</sup>	Kg/cm <sup>2</sup>	Kg	Kg	g/分	℃	Kg/時間	g/g	%	g/10分		g/cc	wt%
実施例 8	88.7	8.1	80	120	6800	72	88.5	7,760	44.7	0.25	78	0.987	2.0
9	84.0	5.0	8	142	6800	78	87.8	5,260	60.0	1.1	48	0.952	1.1
10	29.5	8.0	80	120	6800	62	25.9	6,000	41.3	9.1	88	0.981	8.1
11	29.4	7.0	60	90	6800	66	29.2	6,760	42.8	6.1	48	0.927	8.9

表 - 8

	エチレン 分圧	水分分圧	ブテン-1 仕込み量	イソブタン 仕込み量	反応温度	反応時間	ポリマー 収量	触媒1gあたり のポリマー収量	M.I.	流れ性比	密度	ブテン-1 含有量
	Kg/cm <sup>2</sup>	Kg/cm <sup>2</sup>	g	g	℃	時間	g	g/g・時間	g/10分		g/cc	wt%
比較例 1	10	6	-	1250	50	8.0	458	10,100	1.2	89	0.955	0
2	10	6	625	625	50	4.8	817	9,818	8.6	25	0.924	2.7
8	18	2	1250	-	50	4.9	688	8,555	0.26	88	0.928	6.8

(18完)

手続補正書 (方式)

昭和55年4月15日

特許庁長官 川原能雄 殿

## 1. 事件の表示

昭和54年 特許願第 171108 号

## 2. 発明の名称

管型反応器によるオレフィン重合体または共重合体の  
製造法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪市東区北浜5丁目15番地

名称 (209) 住友化学工業株式会社

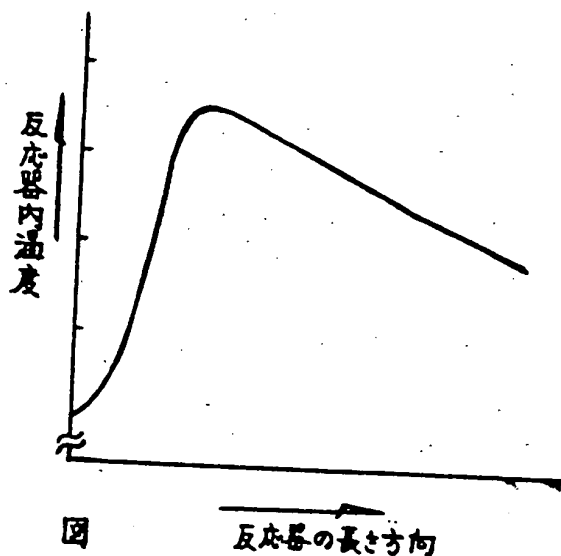
代表者 土方 武

## 4. 代理人

住所 大阪市東区北浜5丁目15番地

住友化学工業株式会社内

氏名 弁理士(6146) 木村 豊 哉



5. 補正命令の日付  
昭和55年8月25日(発送日)
6. 補正の対象  
図面
7. 補正の内容  
図面の浄書(内容に変更なし)

